



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①0 Offenlegungsschrift  
DE 43 28 133 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 23 K 26/00**  
D 02 J 3/00  
D 01 D 10/00  
D 06 M 10/00

②1 Aktenzeichen: P 43 28 133.8  
②2 Anmeldetag: 20. 8. 93  
④3 Offenlegungstag: 31. 3. 94

DE 43 28 133 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1  
20.08.92 DE 42 27 481.8

⑦1 Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, 80636 München, DE;  
E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., US

⑦4 Vertreter:  
Schubert, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 8000  
München

⑦2 Erfinder:  
Bücher, Hermann, Dr., 52074 Aachen, DE; Onkels,  
Eckehard, Dipl.-Phys., 64683 Einhausen, DE; Kobsa,  
Henry, Dr., Wilmington, Del., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen mit Laserstrahlung

⑤7 Beschrieben wird ein Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen, insbesondere von Oberflächen von Textilprodukten, mit Laserstrahlung, die von der Oberfläche absorbiert wird. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Oberfläche mit einer räumlich leistungsdichte-modulierten Laserstrahlung beaufschlagt wird. Bei der Mikrostrukturierung von Oberflächen von Textilprodukten kann die Oberfläche von Filamenten oder die Oberfläche von aus diesen Filamenten gefertigten Fasern, Garnen, Flächengebilden oder Haufwerken mit der räumlich leistungsdichte-modulierten Laserstrahlung beaufschlagt werden. Vorteilhafterweise wird die räumliche Leistungsdichte-Modulation als Interferenzfeld von zwei oder mehr interferenzfähigen Laserstrahlen ausgebildet.

DE 43 28 133 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 013/559

13/44

## Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen mit Laserstrahlung. Das bevorzugte Anwendungsgebiet ist die Mikrostrukturierung von Oberflächen von Textilprodukten.

Die Oberflächenbeschaffenheit von Filamenten, wie beispielsweise von Polymerfilamenten aus Polyamid oder Polyester oder von natürlichen Filamenten wie z. B. aus Seide, bestimmt wichtige Eigenschaften der aus diesen Filamenten bestehenden Folgeprodukten, wie Fasern, Garne, Flächengebilde, Haufwerke etc. Synthetische mit dem Schmelzspinnverfahren (melt-spun) gewonnene Polymerfasern, wie z. B. Polyamid- oder Polyesterfasern besitzen typischerweise eine glatte Oberfläche. Eine glatte Oberfläche von derartigen Filamenten ist für viele Gebrauchseigenschaften der aus ihnen hergestellten Folgeprodukte nachteilig. Die glatten Oberflächen führen z. B. zu unerwünschten spiegelnden Reflexionen der Folgeprodukte. Aus diesen Fasern hergestellte Produkte haben daher aus der Sicht der Konsumenten ein unschöneres Aussehen als Produkte aus natürlichen Fasern wie Baum- oder Schafswolle. Diese weisen nämlich eine unregelmäßige, raue Oberfläche auf, so daß es nicht zu den genannten spiegelnden Reflexionen kommt. Darüberhinaus bevorzugen die Konsumenten die taktilen Eigenschaften von natürlichen Fasern, was darin begründet liegen kann, daß aufgrund der unregelmäßigen Oberfläche dieser natürlichen Fasern der Hautkontakt geringer ist als bei glatten Oberflächen. Deshalb wird eine mikrostrukturierte Oberfläche angestrebt, wie sie bei einigen natürlichen Filamenten per se vorliegt.

## Stand der Technik

Verschiedene Verfahren zur Erzeugung von mikrostrukturierten Oberflächen mit Laserstrahlung sind im Stand der Technik offenbart. Dabei sind auch verschiedene Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen von Textilprodukten geoffenbart.

Bei den folgenden Ausführungen soll unter einem Filament die kleinste mit einer Spinn Düse erzeugte Einheit verstanden werden. Demnach besteht eine Faser aus mehreren bis vielen Filamenten und ein Garn aus mehreren bis vielen Fasern.

In der DE-OS 35 40 411 ist ein Verfahren angegeben, bei dem Textilfasern mit einem Laser bestrahlt werden, dessen Wellenlänge vorzugsweise im UV-Bereich liegt und die Oberfläche durch punktuell, linienförmiges oder flächiges An- bzw. Aufschmelzen und/oder Abtragen von Fasermaterial mikrostrukturiert wird.

In der Druckschrift "Melliand Textilberichte", 4/1990, Seite 251 bis 256 und in der US-PS 5.017.423 sind ein Verfahren zur Mikrostrukturierung von Polymerfasern offenbart, bei dem die Polymerfasern, die eine hohe Absorption im UV-Bereich aufweisen, mit einem gepulsten Excimer-Laser mit einer im UV-Bereich liegenden Wellenlänge bestrahlt werden. Dabei bildet sich eine mikrostrukturierte Oberfläche aus, die eine relativ periodische Berg-Tal-Struktur aufweist. Die in diesem Stand der Technik geforderte Voraussetzung zur Mikrostrukturierung von Polymerfasern, nämlich ein sehr hoher Extinktionskoeffizient, wird für Polymerfasern im UV-Bereich erreicht, so daß hierfür nur Laser vom Typ

Excimer-Laser Anwendung finden können. Diese haben jedoch den Nachteil, daß sie sehr kostenintensiv sind, z. B. aufgrund von Elektrodenabbrand und Fensterverschmutzung, und daher für den industriellen Einsatz bei der Bearbeitung von Polymerfasern nicht geeignet sind. Ferner ist bei diesem Stand der Technik die Erzeugung gezielter Oberflächenstrukturen allein durch Variation der Laserbedingungen nicht erreichbar ("melliand textilberichte", 4/1990, S. 255, Spalte 2, 3. Absatz).

Es ist weiterhin bekannt, daß solche Polymersubstrate Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich haben, die mit Wellenlängen zusammenfallen, wie sie von bekannten wellenlängen-abstimmbaren Lasern, wie z. B. CO<sub>2</sub>- und CO-Lasern emittiert werden. Der versuchsweise Einsatz von solchen Lasern bei der Mikrostrukturierung von Fasern nach den zuvor beschriebenen Methoden mit dem Excimer-Laser sind jedoch erfolglos geblieben. Auch bei einer steigenden Energiedichte wurden keine Mikrostruktureffekte beobachtet; vielmehr führte dies zu einem Durchschmelzen der Faser ab einem bestimmten Niveau der Energiedichte. Der Begriff Energiedichte beschreibt die Energie in J/cm<sup>2</sup>, mit der die Fasern bestrahlt werden und die von diesen Fasern absorbiert wird, wenn ein Laserpuls auf sie gerichtet wird.

Die vorliegende Erfindung stellt ein zuverlässiges und kostengünstiges Verfahren zur Mikrostrukturierung von insbesondere Polymeroberflächen dar durch den Gebrauch von industriell bewährten CO<sub>2</sub>- und CO-Infrarot-Lasern, speziellen Excimer-Lasern mit einer großen Kohärenzlänge sowie Dye-Lasern. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erfordert nur etwa 1/10 der Energiedichte (J/cm<sup>2</sup>) von den nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit Standard-Excimer-Lasern.

Jüngere Erkenntnisse zeigen, daß die Bedeutung eines sehr hohen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon = 2-20 \mu\text{m}^{-1}$ ) für das herkömmliche Verfahren mit UV-Excimer-Lasern geringer ist. So konnten mittlerweile auch Polymere mit schwächeren Extinktionswerten ( $\epsilon = 0,2 \mu\text{m}^{-1}$ ) umstrukturiert werden.

## Darstellung der Erfindung

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen, insbesondere von Oberflächen von Textilprodukten wie Filamente und deren Folgeprodukte anzugeben, bei dem die Oberflächenstrukturen in einfacher und kostengünstiger Weise, insbesondere durch den Einsatz von industriell bewährten CO- oder CO<sub>2</sub>-Lasern, erzeugt werden.

Weiterhin liegt der Erfindung das Problem zugrunde, beliebige Raumstrukturen zu erzeugen, deren Parameter entsprechend den zur Verfügung stehenden interferenzbildenden Maßnahmen einstellbar sind. Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, auf einfache und kostengünstige Weise periodische Berg-Tal-Strukturen auf den Oberflächen mit vorgebbaren Berg-Tal-Abständen zu erzeugen.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht in den im Kennzeichen des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen sind mit den Merkmalen der Unteransprüche 2 bis 20 gekennzeichnet.

Die Vorteile der Erfindung bestehen insbesondere darin, daß zur Erzeugung der mikrostrukturierten Oberfläche kein hoher Extinktionskoeffizient erforderlich ist, sondern nur eine räumliche Modulation der Leistungs-

dichte, so daß zum einen die Gefahr von Beschädigungen des zu bearbeitenden Materials, wie beispielsweise das Durchschmelzen von Fasern, verringert wird, und daß zum anderen keine speziellen Anforderungen an die zur Erzeugung der Laserstrahlung verwendeten Lasertypen gestellt werden müssen. Daher können z. B. die aus der industriellen Materialbearbeitung bekannten und bewährten Lasertypen, gegebenenfalls mit geeigneten Modifikationen, wie beispielsweise die Umrüstung des Laserresonators mit einem Güteschalter, eingesetzt werden und die Mikrostrukturierung in kostengünstiger Weise in industriellem Maßstab durchgeführt werden. Beispielsweise beträgt die bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufzuwendende Energie zur Erzeugung der Mikrostrukturierung bei Bearbeitung im Pulsbetrieb nur einen Bruchteil der Energie, wie sie bei einer Bearbeitung mit einem ArF\*-Excimer-Laser bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$  erforderlich ist, nämlich nur ein Schuß mit  $100 \text{ mJ/cm}^2$  anstelle von 20 Schüssen mit jeweils  $60 \text{ mJ/cm}^2$ .

Die vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach den Ansprüchen 10 ff. hat zudem den Vorzug, daß mit bekannten Techniken in einfacher Weise ein Interferenzfeld erzeugt wird, das eine periodische Leistungsdichte-Modulation aufweist, wobei die Periodizität, die den Berg-Tal-Abstand bestimmt, mit einfachen Mitteln einstellbar ist.

Die Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Anspruch 16 bringt zusätzlich den Vorteil, daß mit bekannten wellenlängen-abstimmbaren Lasern der Grad der Absorption und damit auch die erzielbare Strukturierung auf das jeweilige Material der Oberfläche einstellbar ist. Beispielsweise besitzen Polymere neben der universellen hohen Absorption im tiefen UV noch charakteristische, von Molekülgruppen verursachte Absorptionsbanden im IR, von denen bei Polyester eine mit der 9P 48-Linie des CO<sub>2</sub>-Lasers koinzidiert und einen Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 0,098 \mu\text{m}^{-1}$  aufweist.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die Erfindung ist in den Fig. 1 bis 10 anhand von Ausführungsbeispielen dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 2 eine vergrößerte Darstellung des Bereichs der Bestrahlungszone zur Herleitung der Beziehung für den Berg-Tal-Abstand.

Fig. 3 eine Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Bearbeitung von flächigem Material.

Fig. 4 eine Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Bearbeitung von Filamenten, Fasern und Garnen.

Fig. 5 ein Polyester-Filament, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren strukturiert worden ist: Polyester-Filament, mit auf 9P (48)-Linie abgestimmten CO<sub>2</sub>-Laser und interferenter Bestrahlung. Pulsdauer  $600 \text{ ns}$ ,  $1 \times 120 \text{ mJcm}^{-2}$  Quelle: FhG Inst. f. Lasertechnik, Aachen.

Fig. 6 Polyamid-6.6-Filamente, die nach dem Stand der Technik strukturiert worden sind: Polyamid (PA)-6.6 Filamente, mit ArF\*-Excimer-Laser bestrahlt ( $10 \times 114 \text{ mJcm}^{-2}$ ) Quelle: T. Bahners, E. Schollmeyer J. Appl. Phys. 66(4)15. Aug. 1989 p. 1884—1886.

Fig. 7 Polyester-Filamente, die mit dem erfindungsge-

mäßen Verfahren mikrostrukturiert worden sind, wobei zur Bestrahlung ein KrF-Excimer-Laser eingesetzt wurde.

Fig. 8 vergrößerte Darstellung von Fig. 7.

Fig. 9 mikrostrukturierte Polyesterfolie.

Fig. 10 vergrößerte Darstellung von Fig. 9.

#### Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

In Fig. 1 ist die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Zwei interferenzfähige Laserstrahlen 5a und 5b mit der Wellenlänge  $\lambda$  überlagern sich unter einem Winkel  $\Theta$  in einem Bereich 9, in dem die zu strukturierende Oberfläche parallel zu einer der Ebenen  $e_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) anzuordnen ist. Um das erfindungsgemäße Verfahren möglichst effektiv anzuwenden, ist die zu strukturierende Oberfläche in einer Ebene zwischen den Ebenen  $e_1$  und  $e_3$  anzuordnen, also dort, wo sich die maximale Ausdehnung des Interferenzfeldes befindet.

Anhand von Fig. 2, die in vergrößerter Darstellung den Bereich 9 zeigt, soll die Ermittlung des Berg-Tal-Abstandes  $d/2$  in Abhängigkeit der Parameter  $\lambda$  und  $\Theta$  erläutert werden. Die Wellenvektoren  $k_1$  und  $k_2$  der Laserstrahlen 5a und 5b haben den Betrag  $k = 2\pi/\lambda$  und schließen den Winkel  $\Theta$  ein. Die zu strukturierende Oberfläche befindet sich in der Ebene A-B, deren Normale  $n$  parallel zu der Winkelhalbierenden der beiden Wellenvektoren und der Koordinatenrichtung  $z$  steht. Die Beobachtungsrichtung  $h$  in dieser Ebene läuft ihrerseits parallel zur Ebene, in der beide Wellenvektoren liegen.

In komplexer Notation und Zerlegung von  $k_{1,2}$  in  $h$ - und  $z$ -Komponenten, gilt für die Feldstärken der Wellen (die Zeitabhängigkeit  $\exp(-i\omega t)$  als gemeinsamer Faktor ist eliminiert):

$$\begin{aligned} E_1 &= \exp(ik_1 r) = \exp(ik_0 z \cos(\Theta/2) + ik_0 h \sin(\Theta/2)) \\ E_2 &= \exp(ik_2 r) = \exp(ik_0 z \cos(\Theta/2) - ik_0 h \sin(\Theta/2)). \end{aligned}$$

Durch Addition erhält man:

$$E_{\text{ges}} = E_1 + E_2 = 2 \exp(ik_0 z \cos(\Theta/2)) \cos k_0 h \sin(\Theta/2)$$

und für die Intensität  $I$ :

$$I = E_{\text{ges}}^2 = 4 \cos^2(k_0 h \sin(\Theta/2)) \exp(2ik_0 z \cos(\Theta/2)).$$

In Laufrichtung  $h$  ( $z$  bleibt konstant) ist die Intensität  $I$  periodisch ( $\cos^2$ -Periode  $= \pi$ ) mit der Periodenlänge  $d = \lambda_0/(2 \sin(\Theta/2))$  moduliert ( $k_0$  wieder resubstituiert).

In der Ebene A-B — und jeder parallelen Ebene — beträgt also der Abstand  $d$  zweier Interferenzmaxima  $d = \lambda_0/(2 \sin(\Theta/2))$ , so daß die erzeugte Struktur einen Berg-Tal-Abstand von  $d/2$  aufweist.

Da dieser Abstand  $d$  in jeder zur Ebene A-B parallelen Ebene gleich ist, ist die Anordnung der zu strukturierenden Oberfläche nicht an eine feste Ebene gebunden, so daß hinsichtlich der Positionierung der zu bearbeitenden Teile keine besonderen Anforderungen an die Genauigkeit dieser Positionierung zu richten sind.

Mit der Ausbildung eines derartigen Interferenzfeldes ergibt sich eine periodische räumliche Leistungsdichte-Modulation. Wird eine, vorzugsweise verstreckte bzw. vororientierte Faser einem solchen Strahlungsfeld ausgesetzt, bildet sich auf deren Oberfläche eine Mikrostrukturierung aus. Der Begriff "Mikrostrukturierung" bedeutet hierbei, daß sich transversale Furchen ausbil-

den (Berg/Tal-Struktur). Die gezielte Einstellung einer räumlichen Leistungsdichte-Modulation ist den zufälligen Fluktuationen, wie sie beim Stand der Technik mit Excimer-Lasern vorkommen, vorzuziehen.

Für eine erfindungsgemäße Mikrostrukturierung eignen sich vorwiegend orientierte synthetische Polymerfasern und -garne oder deren Folgeprodukte. Bevorzugte Fasern sind mit dem Spinnstrahlverfahren hergestellte Nylon- oder Polyesterfasern, die im Textilbereich eine vielfältige Anwendung finden, z. B. Bekleidung, Einrichtungsgegenstände und Teppiche. Orientierte Filme sind ebenso geeignet. Eine Mikrostrukturierung dieser Filme verbessert deren Adhäsion.

Der Begriff "orientiert" bezieht sich auf Substrate, die eine Tendenz zum Schrumpfen haben, wenn sie auf den Schmelzpunkt erhitzt werden. Alle getesteten handelsüblichen Textilprodukte und -filme hatten eine ausreichende Orientierung, so daß sich eine Mikrostrukturierung auf der Oberfläche ausbilden konnte. Polyesterfilamente, die mit einer Geschwindigkeit von 1000 m/Min. gesponnen werden und ein Verstreckungsmaß von 1,5 aufwiesen, zeigten bei Bestrahlung eine mikrostrukturierte Oberfläche. Garne, die mit einer Geschwindigkeit von mehr als 5000 m/Min. gesponnen werden, weisen eine für die Mikrostrukturierung ausreichende Orientierung auf, ohne daß sie zusätzlich verstreckt werden müssen. Insofern ist je nach Orientierungsgrad der Filamente unter Umständen eine zusätzliche Verstreckung erforderlich. Darüberhinaus besteht die Möglichkeit, die Fasern während der Verstreckung oder unter Zug zu bestrahlen.

Wenn ein orientiertes Polymersubstrat, wie z. B. eine verstreckte Faser, mit einer Laserstrahlung beaufschlagt wird, die eine räumliche Leistungsdichte-Modulation aufweist und die von der Oberfläche der Faser genügend absorbiert wird, schmilzt die Oberfläche des Substrats und es bilden sich abwechselnd heißere und kältere Zonen in der Schmelze aus. Durch die Verstreckung einer Faser, z. B. um den Faktor 4, wird das durchschnittliche Polymermolekül viermal länger, so daß für den Erhalt des Volumens das Molekül in transversaler Richtung zweimal dünner wird. Es wird angenommen, daß dies zu einer erheblichen Reduzierung der Entropie führt, wodurch ein eingefrorener Spannungszustand in der verstreckten Faser oder dem verstreckten Film hervorgerufen wird. Wenn die Oberfläche einer derartigen Faser schmilzt, entsteht in der Schmelze ein großer negativer Druck. Bei einer gleichförmigen Temperaturverteilung gleiten die Moleküle dann aneinander vorbei und nehmen eine mehr oder weniger sphärische Gestalt an. Dies kann als Verlust der Doppelbrechung in der obersten Mikrometer-Schicht der Faser gesehen werden. Wenn jedoch Temperaturgradienten vorliegen, liegen auch entsprechend Viskositätsgradienten vor. Es wird angenommen, daß aufgrund der Verwicklung der Polymermoleküle die Moleküle aus den kälteren Bereichen der Schmelze die Moleküle aus den heißeren, weniger viskosen Bereichen zu sich in die kälteren Bereiche ziehen, so daß es zur Ausbildung der Berg/Tal-Struktur kommt. Die "Berge" entsprechen also den kälteren Bereichen, während die "Täler" den heißeren Bereichen der Faseroberfläche entsprechen.

In einer Faser verläuft die Spannung in der Schmelze stets entlang der Faserachse, so daß die Strukturen stets orthogonal zur Faserachse verlaufen, auch wenn das räumlich leistungsdichte-modulierte Strahlungsfeld nicht orthogonal zur Faserachse verläuft. In einem biaxial orientierten Film gibt es keine Vorzugsrichtung

und es kommt zur Ausbildung von Noppenstrukturen (siehe Fig. 9, 10).

Wenn ohne gezielte räumliche Modulation der Leistungsdichte gearbeitet wird und lediglich kleine stochastische Fluktuationen im Laserstrahl vorliegen, wie dies bei der Bearbeitung mit Excimer-Lasern nach dem Stand der Technik vermutet wird, ist eine relativ große Anzahl von Pulsen erforderlich, damit sich eine gewisse Mikrostrukturierung auf der Substratoberfläche ausbildet. Wenn das Substrat jedoch erfindungsgemäß mit einer räumlich modulierten Leistungsdichte beaufschlagt wird und zusätzlich die Periodizität der Modulation im Bereich der stochastischen nach dem Stand der Technik erzeugten Strukturen liegt, dann reicht ein einziger Strahlungspuls aus, um die Mikrostrukturierung zu erzeugen.

Die Bestrahlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hat praktisch keinen Materialverlust der Faser zur Folge. Auch werden die physikalischen Eigenschaften der Fasern wie z. B. Bruch- und Dehnungsfestigkeit nicht wesentlich verändert. Die einzige bemerkenswerte physikalische Veränderung ist die wellige Struktur, die die Faseroberfläche in einer Schicht von etwa 1 µm annimmt (siehe Fig. 5 bis 10). Die ganze oder fast die ganze Orientierung in dieser oberen Mikrometerschicht ist verloren. Diese Schicht ist unmittelbar im Anschluß an die Bestrahlung zunächst amorph, aber das Polymer rekristallisiert anschließend wieder, entweder spontan oder nach einer geringen Erwärmung und ist, abgesehen vom Unterschied in der Orientierung, vom Rest der Faser praktisch ununterscheidbar. Da Bekleidungsfasern typischerweise einen Durchmesser von 15 µm haben, macht das bestrahlte Material nur etwa einen Bruchteil der ganzen Faser aus.

Geeignete Laser für das erfindungsgemäße Verfahren umfassen Infrarot-Laser wie CO- und CO<sub>2</sub>-Laser, die ein gutes Kühlsystem aufweisen und die dahingehend verändert wurden, daß sie Beugungsgitter und Q-Schalter aufweisen. Die Verwendung von Beugungsgittern hat den Vorteil, daß diese Laser bei verschiedenen Wellenlängen betrieben werden können. Ein Q-Schalter (ein Güteschalter, der sich auf die mögliche Verstärkung des Lasermediums bezieht) ist erforderlich, um möglichst kurze Laserpulse erzeugen zu können. Die Möglichkeit der Verwendung dieser großen, zuverlässigen Infrarot-Gas-Laser hat eine wirtschaftliche Anwendung der vorliegenden Erfindung in der kostenintensiven Textilindustrie zur Folge. Ein wesentlicher Unterschied zwischen CO- und CO<sub>2</sub>-Infrarot-Lasern einerseits und konventionellen Excimer-Lasern andererseits ist die Qualität des Laserstrahls. Excimer-Laser zeigen große stochastische räumliche und zeitliche Variationen in ihren Strahlen, was mit Inhomogenitäten im Plasma zusammenhängt, insbesondere bei ArF-Excimer-Lasern. Demgegenüber weisen CO<sub>2</sub>- und CO-Laser eine fast Gauß'sche Intensitätsverteilung im Laserstrahl auf. Zusätzlich gibt es einige spezielle Excimer-Laser, die eine genügend große Kohärenzlänge aufweisen, um ein genügend großes Interferenzfeld zur Behandlung von Fasern oder Produkten derselben erzeugen zu können. Die Kohärenzlänge des Laserstrahls sollte mindestens 5 mm, vorzugsweise 20 mm in der Länge betragen. Konventionelle Excimer-Laser sind zur Erzeugung einer ausreichenden Interferenz nicht geeignet, da ihre Kohärenzlänge nur in der Größenordnung von µm liegt. Es kann ferner auch mit Laserstrahlung im sichtbaren Spektralbereich eine Mikrostrukturierung durchgeführt werden. Z. B. haben Dye-Laser und Titan-Saphir-Laser

eine ausgezeichnete Kohärenzlänge und es können mit ihnen gute Interferenzmuster erzeugt werden.

In allen Fällen ist es jedoch erforderlich, daß der Absorptionskoeffizient der Faser bei der jeweiligen Wellenlänge, mit der diese Faser beaufschlagt wird, etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  übersteigt, so daß die meiste Strahlung in der Oberfläche der Faser absorbiert wird. Der geeignete Lasertyp ist dementsprechend auszuwählen. Dabei sollen mindestens 50% der Strahlung in den oberen  $3\text{ }\mu\text{m}$  der Substratoberfläche absorbiert werden, vorzugsweise in der obersten Mikrometerschicht. Dies entspricht einem Absorptionsfaktor von mindestens  $1000\text{ cm}^{-1}$ , vorzugsweise größer als  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Eine geringere Absorption von etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  ergibt auch eine, wenn auch geringere, Mikrostrukturierung. Im Vergleich hierzu werden bei konventionellen Methoden mit Standard-Excimer-Lasern Absorptionen im Bereich von 8600 bis zu  $230\,000\text{ cm}^{-1}$  erreicht.

Beispielsweise weist ein Absorptionsband von Polyester bei  $9.814\text{ }\mu\text{m}$  eine Absorption von etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  auf und fällt zusammen mit der 9P 48-Linie des  $\text{CO}_2$ -Lasers. Weitere Absorptionsbanden von Polyester liegen bei  $9.091\text{ }\mu\text{m}$  mit einem Absorptionsfaktor von etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  und fallen zusammen mit der 9 R 46-Linie des  $\text{CO}_2$ -Lasers; die Absorptionsbande von Polyester bei  $5.817\text{ }\mu\text{m}$  mit einem Absorptionsfaktor von etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$  wird von etwa acht Emissionslinien des  $\text{CO}_2$ -Lasers abgedeckt; die Nylon 6,6 Absorptionsbande bei  $6.106\text{ }\mu\text{m}$  wird von fünf Linien des  $\text{CO}_2$ -Lasers abgedeckt und weist einen Absorptionsfaktor von etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf.

Das Substrat sollte mit einer Energiedichte pro Puls von etwa  $20\text{ mJ/cm}^2$  bis  $1\text{ J/cm}^2$ , vorzugsweise von  $20\text{ mJ/cm}^2$  bis  $200\text{ mJ/cm}^2$  bestrahlt werden, wobei die Pulslänge geringer als  $10\text{ }\mu\text{sec.}$  sein sollte. In der Praxis sind 1 bis 8 Pulse, in der Regel schon 2 bis 4 Pulse, ausreichend um die gewünschte mikrostrukturierte Oberfläche zu erhalten. Im Gegensatz dazu ist bei der Mikrostrukturierung mit Standard-Excimer-Lasern eine Pulsanzahl von 40 oder mehr erforderlich. Höhere Energiedichten führen in der Regel zu einem unerwünschten Durchschmelzen der Faser. Pulsdauern von mehr als  $10\text{ }\mu\text{sec.}$  Länge sind hingegen ineffektiv, da die Wärme in das Innere der Faser abgeleitet wird und zwar genauso schnell wie sie der Faseroberfläche auferlegt wird. Dies führt dazu, daß die Faser allgemein aufgeheizt wird und nicht mehr nur die Oberfläche in der spezifisch gewünschten modulierten Weise. Die Pulsdauer beträgt vorzugsweise einige  $\mu\text{sec.}$ ; es ist jedoch auch möglich, mit Pulsen geringerer Pulsdauer zu arbeiten, z. B. Nanosekunden, Picosekunden oder sogar Femtosekunden. Es ist in allen Fällen darauf zu achten, daß die Oberfläche mit einer geeigneten Energiedichte beaufschlagt wird, und daß die Zeit innerhalb der die Oberfläche diese Energie absorbiert, kürzer ist, als die Zeit für den Wärmetransport in das Innere der Faser. Diese Zeiten für den Wärmetransport liegen in der Größenordnung von mehreren  $\mu\text{sec.}$

In Fig. 3 ist ein Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Der von einem Laser 1 erzeugte Laserstrahl 4 wird durch einen Strahlteiler 2 in mehrere Teilstrahlen, in diesem Fall zwei Teilstrahlen, 5a und 5b aufgetrennt. Mittels eines Umlenkspiegels 3 wird ein Teilstrahl 5b in einer Ebene umgelenkt und mit dem zweiten Teilstrahl 5a unter einem Winkel  $\Theta$  gekreuzt. Im Bereich der Überlappung der Teilstrahlen 5a und 5b (Bestrahlungszone 9) befindet sich das zu bestrahlende Material 6, das

beispielsweise mittels einer geeigneten Fördereinrichtung 7a und 7b durch das Laserstrahlungsfeld transportiert wird. Eine flächige Bestrahlung kann hierbei z. B. durch eine zeilenweise erfolgende Transportbewegung erreicht werden. Ebenso ist eine oszillierende Strahlablenkung senkrecht zur Transportrichtung möglich, wobei die Oszillation vorteilhafterweise durch gemeinsame Verkipfung der strahlbeeinflussenden Optiken 2 und 3 in zur Transportrichtung senkrechtem Winkel erfolgt. Der in der genannten Weise mit sich selbst zur Interferenz gebrachte Laserstrahl 4, hinterläßt dabei eine Spur 8 auf dem Material, die die gewünschte Mikrostrukturierung aufweist.

Die Tiefe der Mikrostrukturierung ergibt sich — neben der Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten — zum einen aus der in das Material 6 eingebrachten Laserleistung und zum anderen aus der Dauer der Wechselwirkung des Materials 6 mit dem leistungsdichte-modulierten Laserstrahlungsfeld. Während der erste Aspekt die Auswahl eines geeigneten Lasers und die Einstellung der Laserparameter betrifft, kann die Dauer der Wechselwirkung z. B. durch Variation der Transportgeschwindigkeit in geeigneter Weise eingestellt werden.

Ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens sind neben der in Fig. 3 dargestellten und beschriebenen Anordnung auch beliebige andere Anordnungen möglich, sofern nur gewährleistet ist, daß sich die zu strukturierende Oberfläche im Bereich der Bestrahlungszone befindet. So können beispielsweise (siehe Fig. 4) einzelne Filamente, Fasern oder Garne über einen rotierenden Zylinder 11 bewegt werden, wobei das Filament, die Faser oder das Garn mehrmals um die Zylindermantelfläche gelegt ist, und die sich überlagernden Laserstrahlen 5a, 5b parallel zur Zylinderachse 12 oszillieren. Durch die Rotation des Zylinders wird das Filament, die Faser oder das Garn im Bereich der einen Grundfläche des Zylinders aufgerollt und im Bereich der gegenüberliegenden Grundfläche des Zylinders abgerollt.

Die Mikrostrukturierung der Faseroberfläche ist am effektivsten, wenn die Periodizität des äußeren Strahlungsfeldes möglichst nahe der "natürlichen" Periodizität kommt, wie sie bei der Bestrahlung mit den stochastisch fluktuierenden Excimer-Lasern auftreten. Diese natürliche Periodizität liegt im Bereich von einigen  $\mu\text{m}$  für die meisten Bekleidungsfasern einschließlich Polyester und Nylon 6,6. Ein Interferenzmuster mit einer Periodizität von etwa 1 bis  $10\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise 2 bis  $6\text{ }\mu\text{m}$ , und am bevorzugtesten zwischen 3 und  $5\text{ }\mu\text{m}$  ist am effektivsten. Die Periodizität D des Strahlungsfeldes kann durch Variation des Interferenzwinkels  $\Theta$  eingestellt werden. Mit  $\text{CO}_2$ -Lasern können etwa  $5\text{ }\mu\text{m}$ , mit  $\text{CO}$ -Lasern sogar  $3\text{ }\mu\text{m}$  erreicht werden.

Fig. 5 zeigt die mikrostrukturierte Oberfläche einer Polyester-Bekleidungsfaser, unter Verwendung eines TEA  $\text{CO}_2$ -Infrarot-Lasers. Der Laser (Uranit, Modell ML204) wurde mit einem Gitter, das den hinteren Spiegel ersetzt, auf die 9P 48-Linie (Wellenlänge  $9.817\text{ }\mu\text{m}$ ) abgestimmt. Die Wellenlänge der 9P 48-Linie liegt nahe beim Absorptionspeak von Polyester bei  $9.814\text{ }\mu\text{m}$ . Der Laserstrahl wurde mit einem Strahlteiler in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter Verwendung von Spiegeln unter einem Winkel von  $136^\circ$  wieder zusammengeführt wurden und interferierten. Das so erzeugte Interferenzmuster wies eine Periodizität von  $5.3\text{ }\mu\text{m}$  auf. Ein kurzer Abschnitt eines Polyester-Teppichgarns (68 Filamente, 17 dtex/Filament) wurde über ein Loch in einem Metall-

körper gespannt. Der Körper wurde so in das Interferenzfeld gebracht, daß der Garn, der über das Loch spannte, von diesem Interferenzfeld bestrahlt wurde. Der Garn wurde bestrahlt mit einem einzigen Puls von 200 mJ/cm<sup>2</sup> (Absorptionsfaktor etwa 1000 cm<sup>-1</sup>) mit einer Pulslänge von etwa 600 nsec.

Die Fig. 7 und 8 zeigen mikrostrukturierte Sontara-Polyester-Fasern, die einem Interferenzfeld ausgesetzt wurden, das mit einem KrF-Excimer-Laser mit einer Kohärenzlänge von einigen mm erzeugt wurde. Die Wellenlänge lag bei 248 nm. Es wurde ein Interferenzfeld mit einer Periodizität von 3,0 µm erzeugt. Die Sontara-Polyester-Fasern wurden mit acht Pulsen bestrahlt, von denen jeder eine Energiedichte von 100 mJ/cm<sup>2</sup> aufwies (Absorptionsfaktor etwa 150 000 cm<sup>-1</sup>) sowie einem Puls mit einer Länge von 20 nsec. Die Durchführung des Experiments erfolgte entsprechend der Bearbeitung der Faser von Fig. 5. Die Untersuchung von Faserproben, die einer unterschiedlichen Anzahl von Pulsen ausgesetzt wurden, zeigte, daß die Strukturen schon nach dem ersten Puls auftraten und nach etwa vier bis acht Pulsen voll ausgebildet waren. Dabei reichten bereits geringe Energiedichten von etwa 30 mJ/cm<sup>2</sup> aus, um die gewünschten Strukturen rasch entstehen zu lassen. Im Gegensatz dazu benötigen die Verfahren nach dem Stand der Technik mit Standard-Excimer-Lasern etwa 5 bis 10 Mal höhere Energiedichten, entweder durch Anwendung von mehreren Pulsen und/oder höheren Energiedichten pro Puls. Diese Verfahren erzeugen nur eine fein geriffelte Oberfläche nach dem ersten Puls und es sind typischerweise 10 oder mehr Pulse erforderlich bis die gewünschte Struktur erreicht ist.

Ohne Einschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle Oberflächen bearbeitet werden und mit der gewünschten Mikrostrukturierung versehen werden, sofern sich die Oberfläche mit Laserstrahlung bearbeiten läßt. Daher können neben der Mikrostrukturierung von Textilgewebe bzw. die diese aufbauenden Filamente und deren Folgeprodukte auch andere Oberflächen mit einer Mikrostrukturierung versehen werden, wie beispielsweise plattenförmige Erzeugnisse.

#### Bezugszeichenliste

- |                               |    |
|-------------------------------|----|
| 1 Laser                       | 45 |
| 2 Strahlteiler                |    |
| 3 Umlenkspiegel               |    |
| 4 Laserstrahl                 |    |
| 5 Teilstrahl                  | 50 |
| 6 Material                    |    |
| 7 Fördereinrichtung           |    |
| 8 Spur                        |    |
| 9 Bestrahlungszone            |    |
| 10 Filamente, Faser oder Garn | 55 |
| 11 Zylinder                   |    |
| 12 Zylinderachse              |    |

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen mit Laserstrahlung, die von der Oberfläche absorbiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche mit einer räumlich leistungsdichtemodulierten Laserstrahlung beaufschlagt wird, daß auf der Oberfläche eine räumlich modulierte Temperaturverteilung ausgebildet wird, und daß diese Temperaturverteilung eine die Mikrostruktur bestimm-

mende Schmelzbewegung auslöst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Oberfläche um ein gerecktes (orientiertes) Polymersubstrat handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Oberfläche um die Oberfläche von Textilprodukten handelt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Textilprodukten um künstlich hergestellte oder natürliche Filamente oder aus diesen gefertigte Fasern, Garne, Flächengebilde oder Haufwerke handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den künstlich hergestellten Filamenten um Kunststoffilamente, wie z. B. Polymer-Filamente aus Polyamid oder Polyester, handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffilamente verstreckt sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffilament aus Nylon oder Polyester besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Oberflächen um Folien, insbesondere um Kunststoff-folien handelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien aus Nylon oder Polyester bestehen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß die räumliche Leistungsdichtemodulation mit interferenzbildenden Maßnahmen erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—10, dadurch gekennzeichnet, daß die Leistungsdichtemodulation durch Überlagerung wenigstens zweier interferenzfähiger Laserstrahlen ausgebildet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die interferenzfähigen Laserstrahlen mittels Strahlteiler aus einem Laserstrahl ausgebildet werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die räumliche Leistungsdichtemodulation periodisch ausgebildet ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung von Berg-Tal-Strukturen mit einem vorgebbaren Berg-Tal-Abstand d/2 (d = Abstand der Interferenzmaxima) sich zwei interferenzfähige Laserstrahlen unter einem Winkel  $\Theta$  kreuzen, der bei vorgegebener Wellenlänge  $\lambda$  der Laserstrahlung folgende Bedingung erfüllt:

$$d = \lambda [2 \sin(\Theta/2)]$$

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Berg-Tal-Abstand d/2 mindestens 0,5 µm beträgt und vorzugsweise 10 µm nicht übersteigt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Laserstrahlung mit einem oder mehreren wellenlängen-abstimmbaren Lasern erzeugt wird und die Einstellung der emittierten Wellenlänge oder Wellenlängen in Abhängigkeit von den Absorptionslinien oder -bereichen des zu bearbeitenden Materials erfolgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit mindestens einem Laserpuls bestrahlt wird, daß der

Laserpuls weniger als  $10 \mu\text{s}$  Pulslänge hat, und daß die Energiedichte pro Puls zwischen  $20 \text{ mJ/cm}^2$  und  $1 \text{ J/cm}^2$  liegt, vorzugsweise kleiner als  $200 \text{ mJ/cm}^2$  ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, 5  
dadurch gekennzeichnet, daß der Absorptionskoeffizient größer als  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , insbesondere größer als  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, 10  
dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Laserstrahlung ein gepulster Laser, z. B. ein TEA-Laser, vorgesehen ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, 15  
dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Laserstrahlung ein gütegeschalteter Laser mit kontinuierlicher oder gepulster Anregung des Lasermediums vorgesehen ist.

---

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -



Fig. 1

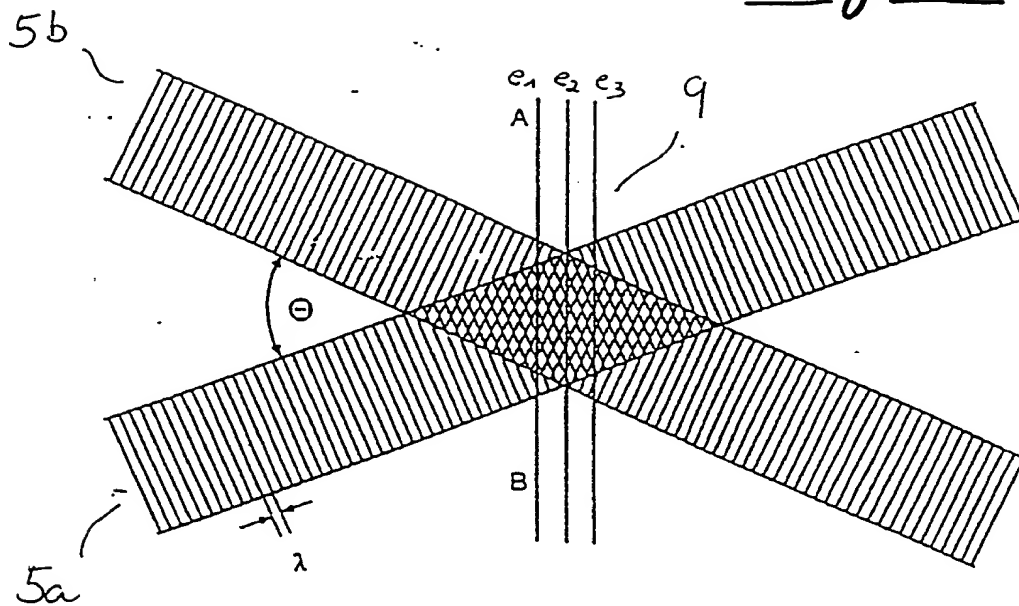
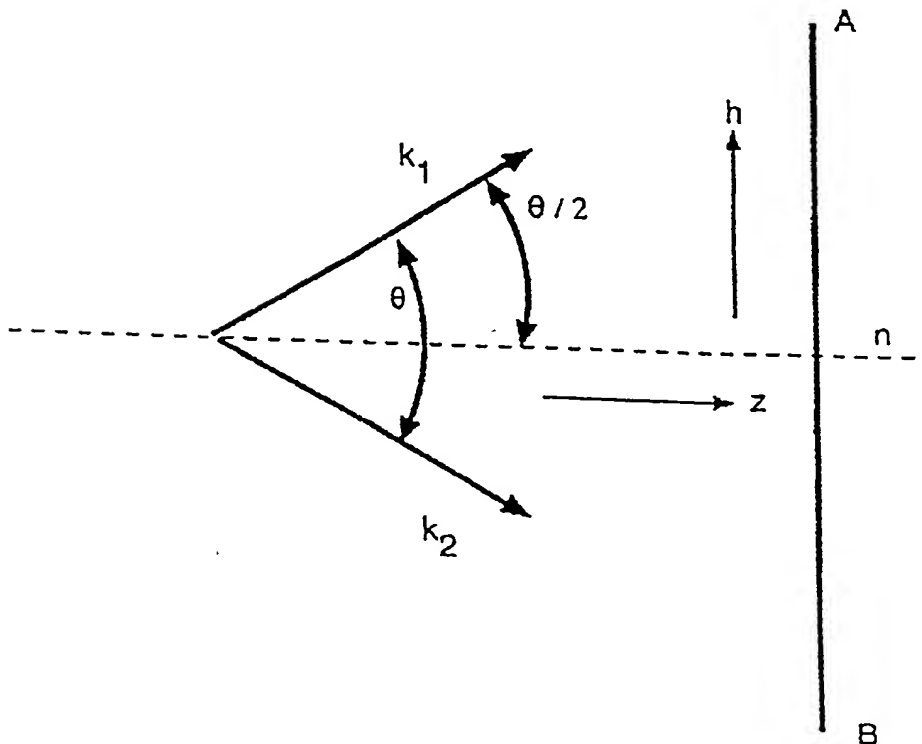


Fig. 2



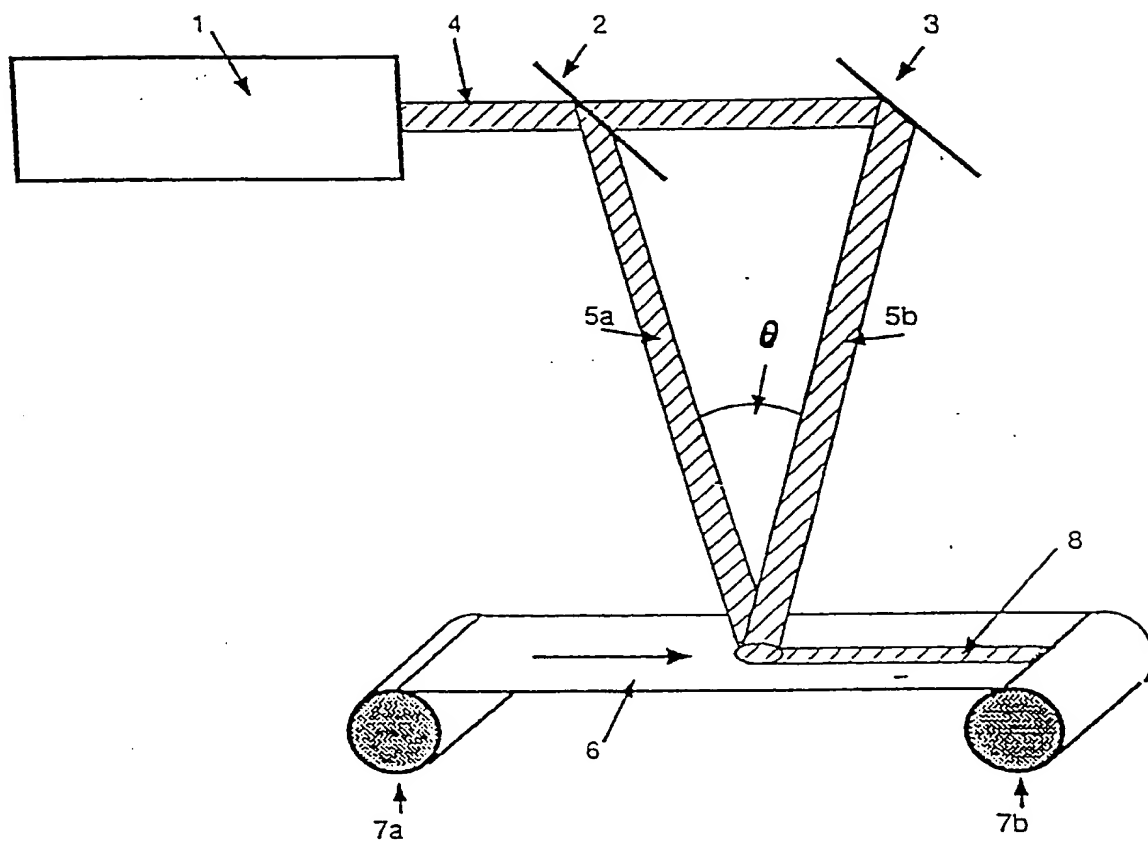


Fig. 3

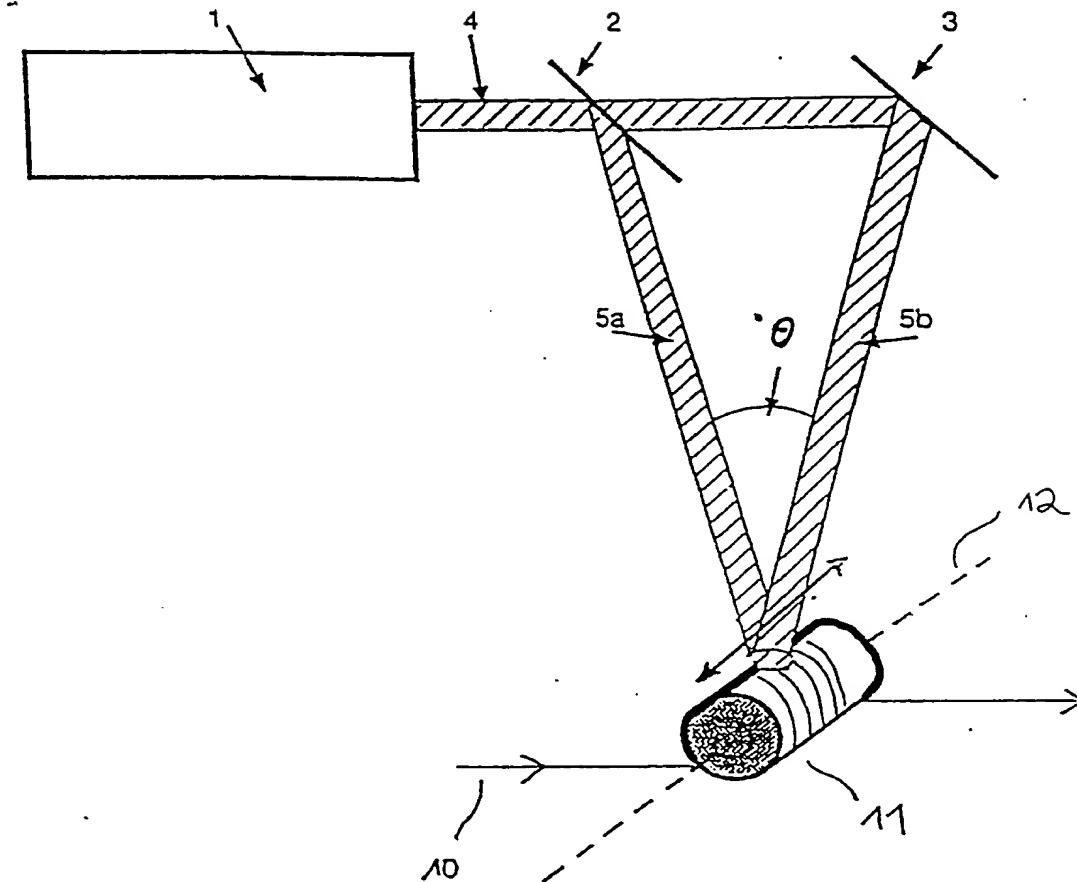


Fig. 4

Fig. 5

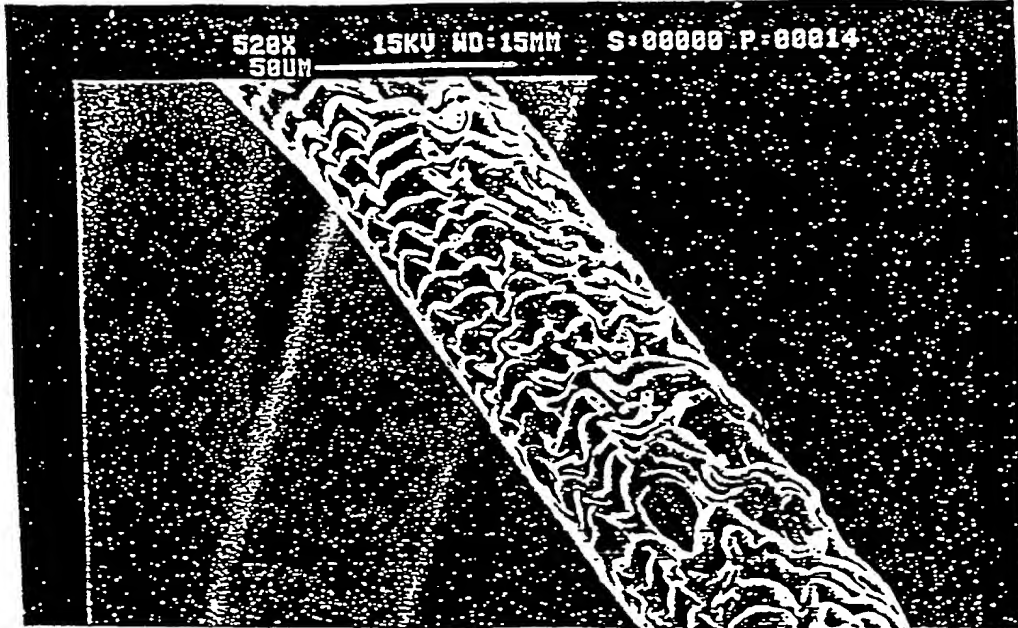
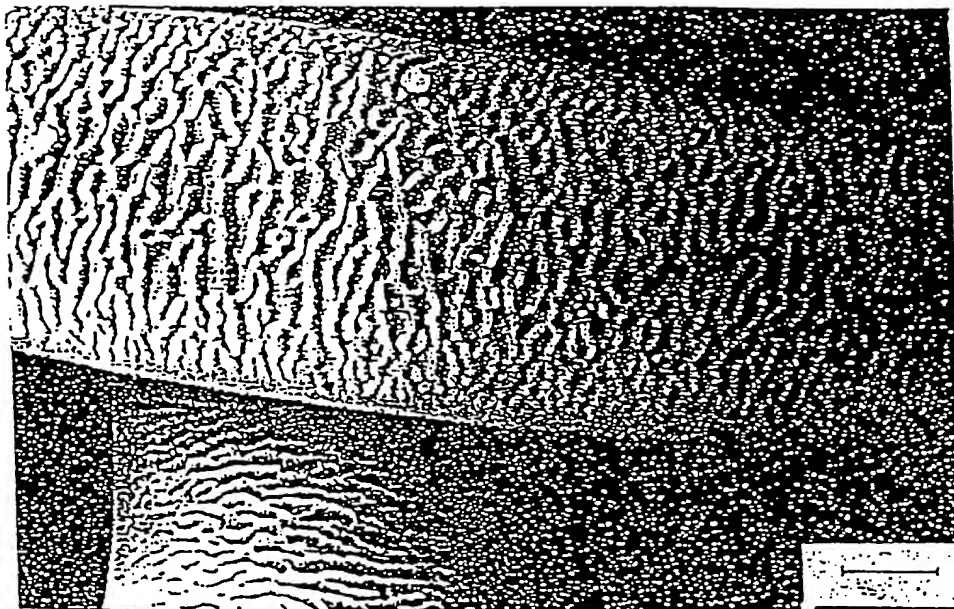


Fig. 6





300 :1 Präparat: PET - Fasern

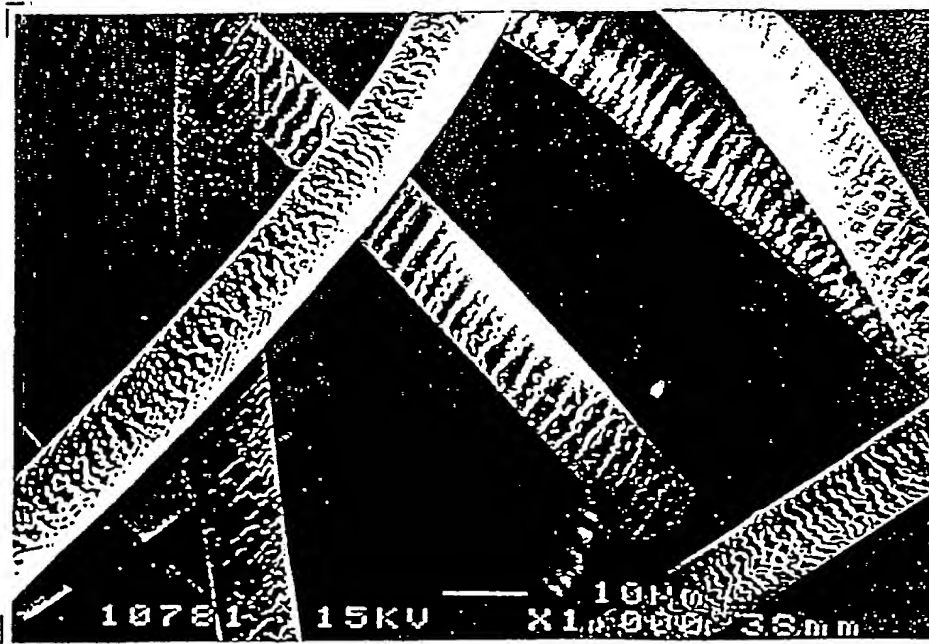
U = 15 kV

Kippwinkel: 0°

- ☒ Sekundärelektronen
- ☐ Rückstreuelektronen
- ☐ Absorptionsstrom
- ☐ Topo
- ☐ Compo
- ☐ Röntgen
- ☐ Transmission

Archiv-Nr.

Fig. 7



1000 :1 Präparat: 27

U = 15 kV

Kippwinkel: 0°

- ☒ Sekundärelektronen
- ☐ Rückstreuelektronen
- ☐ Absorptionsstrom
- ☐ Topo
- ☐ Compo
- ☐ Röntgen
- ☐ Transmission

Archiv-Nr.

Fig. 8



$U = 15 \text{ kV}$

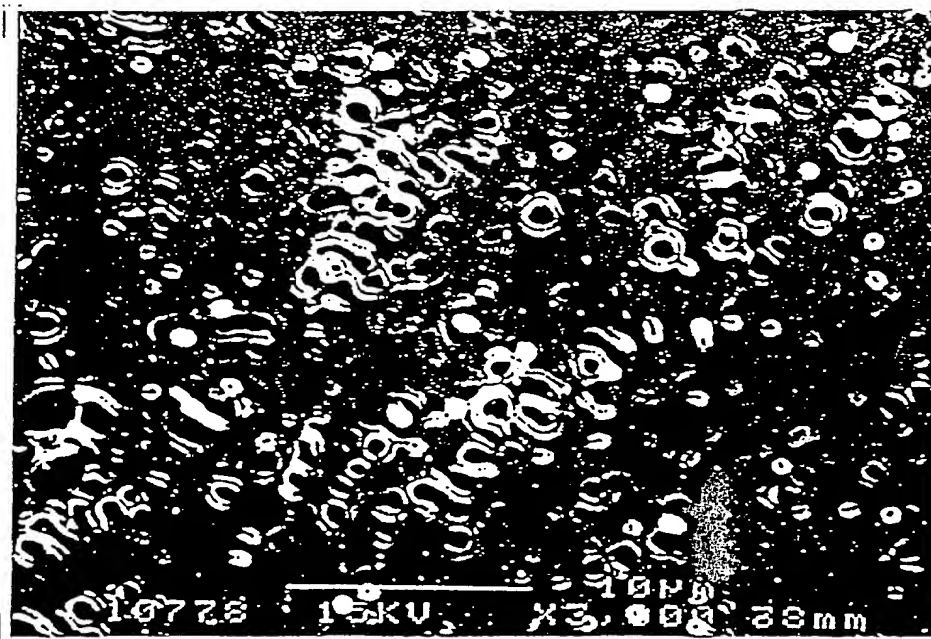
Kippwinkel:  $0^\circ$

- ☒ Sekundärelektronen
- ☐ Rückstreuelektronen
- ☐ Absorptionsstrom
- ☐ Topo
- ☐ Compo
- ☐ Röntgen
- ☐ Transmission

Archiv-Nr.

Fig. 9

1000 :1 Präparat: Folie



$U = 15 \text{ kV}$

Kippwinkel:  $0^\circ$

- ☒ Sekundärelektronen
- ☐ Rückstreuelektronen
- ☐ Absorptionsstrom
- ☐ Topo
- ☐ Compo
- ☐ Röntgen
- ☐ Transmission

Archiv-Nr.

Fig. 10

3000 :1 Präparat: 27